### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平6-157879

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ	—————————————————————————————————————
C08L	67/02	KJU	8933-4 J		
B65D	1/09				
C08K	5/05				
	5/09	KJV	7242-4 J		
			7445-3E	B65D	1/00 A
				審査請求 未請求	R 請求項の数 2 (全 4 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号		特願平4-333550		(71)出願人	000000952
					鐘紡株式会社
(22)出願日		平成4年(1992)11	月18日		東京都墨田区墨田五丁目17番4号
				(72)発明者	川辺 雅之
					山口県防府市新田925番2-303号
				(72)発明者	山本 正樹
					山口県防府市鐘紡町6番8-306号

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物及びポトル

#### (57)【要約】

【目的】 白化することがなく透明性に優れ、しかも耐熱性にも優れたボトルを製造しうるようなボリエステル樹脂組成物、およびこの組成物を用いたボトルを提供する。

【構成】 PET樹脂100重量部と、1×10<sup>-1</sup>~2×10<sup>-1</sup>重量部の直鎖脂肪族1価アルコール、および/又は高級脂肪酸と直鎖脂肪族1価アルコールのエステルから選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物、及び該樹脂組成物から得られたポトル。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレート樹脂100 重量部と、1×10<sup>-6</sup>~2×10<sup>-1</sup>重量部の直鎖脂肪族 1価アルコール、および/又は高級脂肪酸と直鎖脂肪族 1価アルコールのエステルから選ばれる少なくとも1種 の化合物とからなることを特徴とするポリエステル樹脂 組成物。

【請求項2】 ポリエチレンテレフタレート樹脂100 電量部と、1×10<sup>-8</sup>~2×10<sup>-1</sup> 重量部の直鎖脂肪族 1価アルコール、および/又は高級脂肪酸と直鎖脂肪族 10 1価アルコールのエステルから選ばれる少なくとも1種 の化合物からなるポリエステル樹脂組成物から得られた ボトル。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ポリエステル樹脂組成 物およびこの組成物を用いたボトルに関し、さらに詳し くは、得られるボトルが白化することなく透明性に優れ る、ポリエステル樹脂組成物およびこの組成物を用いた ポトルに関する。

[0002]

【従来の技術】従来、調味料、油、ジュース、炭酸飲 料、ピール、日本酒、化粧品、洗剤などの容器用の素材 としては透明性に優れたガラスが広く使用されていた。 しかし、ガラス容器は製造コストが高いため通常使用後 の空容器を回収し、循環再使用する方法が採用されてい る。また、ガラス容器は重いので運送経費がかさむこと の他に、破損し易く、取り扱いに不便であるなどの欠点 があった。

【0003】ガラス容器のこれらの欠点を解消しようと 30 して、ガラス容器から種々のプラスチック容器への転換 が最近急速に進んでいる。その素材としては、充填内容 物の種類およびその使用目的に応じて種々のプラスチッ クが採用されており、これらのプラスチック素材のうち でポリエチレンテレフタレート(以下PETと記す)な どの飽和ポリエステル樹脂は機械的強度、耐熱性、透明 性およびガスパリヤー性に優れているためジュース、清 涼飲料, 炭酸飲料, 調味料, 洗剤, 化粧品などの容器の 素材として採用されている。

【0004】これらの用途のうちで、ジュース、清涼飲 *40* 料、炭酸飲料の充填用ボトルには、殺菌および高温充填 を行うことが求められており、このため高温充填に耐え 得る耐熱性のあるボトルを形成することが要求されてい る。また、これらの充填用ボトルにはいずれも透明性が 要求されている。

【0005】ところで、特にPETなどの飽和ポリエス テル樹脂を用いたボトルは、射出成形機械などの成形機 に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプ リフォームを延伸プロー成形後熱処理(ヒートセット) することで耐熱性を保持している。しかし、プリフォー 50 ングリコールまたはそのエステル形成性誘導体(たとえ

ムを延伸プロー成形後熱処理(ヒートセット)して高温 充填に耐え得る耐熱性のあるボトルを成形しようとする と、得られるポトルが白化してポトルの透明性が低下す るという重大な問題点があった。このため透明性が低下 したポトルは廃棄せざるを得ず、歩留まりが大きく低下 していた。

【0006】特開平2-160861号公報に、飽和ポ リエステル樹脂中に、アミド化合物を特定量添加する方 法が開示されている。この方法は、ボトルの白化が抑え られ透明性は改善できるが、アミド化合物の分解による 着色が生じるため好ましくない。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、透明性 および耐熱性に優れたPETなどの飽和ポリエステル樹 脂からなるポトルを得るべく鋭意研究したところ、飽和 ポリエステル樹脂からなるボトルが白化して透明性が低 下してくる原因の1つは、飽和ポリエステル樹脂からプ リフォームを製造し、このプリフォームをプロー成型 し、次いでヒートセットする際に、ボトルが結晶化し白 20 化することにあることを見出した。そして上記のような 知見に基づきさらに検討したところ、飽和ポリエステル 樹脂中に、直鎖脂肪族1価アルコールおよび/又は高級 脂肪酸と直鎖脂肪族1価アルコールのエステルから選ば れる少なくとも1種の化合物を特定量添加することによ って、上記のような問題点が一挙に解決されることを見 出して本発明を完成するに至った。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記のような 従来技術における問題点を解決しようとするものであっ て、白化することがなく透明性に優れ、しかも耐熱性に も優れたポトルを製造しうるようなポリエステル樹脂組 成物、およびこの組成物を用いたボトルを提供すること を目的としている。

【0009】即ち、本発明はPET樹脂100重量部 と、1×10<sup>-6</sup>~2×10<sup>-1</sup> 重量部の直鎖脂肪族1価ア ルコール、および/又は高級脂肪酸と直鎖脂肪族1価ア ルコールのエステルから選ばれる少なくとも1種の化合 物とからなることを特徴とするポリエステル樹脂組成 物、及び該樹脂組成物から得られたポトルである。

【0010】以下本発明のポリエステル樹脂組成物およ びこの組成物を用いたポトルの製造方法について具体的 に説明する。本発明のポリエステル樹脂組成物は、PE T樹脂と、直鎖脂肪族1価アルコール、および/又は高 級脂肪酸と直鎖脂肪族1価アルコールのエステルから選 ばれる少なくとも1種の化合物とを含んで構成されてい る。

【0011】上記のようなPET樹脂としては、テレフ タル酸またはそのエステル形成性誘導体(たとえば低級 アルキルエステル,フェニルエステルなど)と、エチレ

3

ばモノカルボン酸エステルエチレンオキサイドなど)と から得られるものが好ましく用いられる。

【0012】このPETは、約20モル米未満の他のジカルボン酸またはグリコールが共重合されていてもよい。このようなジカルボン酸成分は、たとえばフタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セパシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボ 10ン酸などから導かれる。

【0013】またグリコール成分は、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール、ピスフェノール類、ハイドロキノン、2、2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロバンなどの芳香族ジオール類などから導かれる。

【0014】PETのフェノール/テトラクロロエタン 20 =1/1溶媒中で25℃で測定した極限粘度〔n〕は、 好ましくは0.60~0.90dl/g、特に好ましくは 0.70~0.87dl/g、の範囲にある。

【0015】本発明のポリエステル樹脂組成物は、上記のようなPETに加えて、直鎖脂肪族1価アルコール、および/又は高級脂肪酸と直鎖脂肪族1価アルコールのエステルから選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいる。

【0016】上記の直鎖脂肪族1価アルコール、および/又は高級脂肪酸と直鎖脂肪族1価アルコールのエステ 30ルから選ばれる少なくとも1種の化合物は、PETの重合工程からボトルの製造工程の任意の段階で添加することが出来る。

【0017】直鎖脂肪族1価アルコールとしては、炭素原子数26以下の飽和アルコールが好ましく、具体的にはノニルアルコール,デシルアルコール,ラウリルアルコール,ミリスチルアルコール,セチルアルコール,ステアリルアルコール,ノナデシルアルコール等が挙げられる。

【0018】高級脂肪酸と直鎖脂肪族1価アルコールの 40 エステルとしては、炭素原子数48以下のものが好ましく、具体的にはラウリン酸ステアリル、ミリスチン酸ステアリル、ステアリン酸ラウリルなどが用いられる。

【0019】このような直鎖脂肪族 1 価アルコール、および/又は高級脂肪酸と直鎖脂肪族 1 価アルコールのエステルから選ばれる少なくとも 1 種の化合物は、PET樹脂 1 00 重量部に対して  $1 \times 1$  0-6  $\sim 2 \times 1$  0-1 重量部、好ましくは  $1 \times 1$  0-6  $\sim 1 \times 1$  0-1 重量部の量で用いられる。

【0020】この化合物の量が、PET樹脂100重量 部に対して1×10-6重量部未満であると、ポトルの結晶化によるポトル白化が発生することがあり、一方2×10-1重量部を越えると、射出成形時に焼けこげ物が発生すること、およびプリフォーム金型のベント部が詰まり、プリフォーム形状が出なくなることとプロー成形したポトルに曇りの模様が生じたりすることがある。

【0021】また本発明のポリエステル樹脂組成物は、 上記のような各成分に加えて、安定剤、帯電防止剤、無 機充填剤などを含有していてもよい。

【0022】次に上記のようなポリエステル樹脂組成物からポトルを製造するための方法について説明する。まず上記のようなポリエステル樹脂組成物を、射出成形機,押出成形機,圧縮成形機,中空成形機などの成形機に供給して加熱溶融するか、あるいはこれらの成形機に加熱溶融状態で供給し、中空押出成形用プリフォームを成形する。

【0023】この際、ポリエステル樹脂組成物に加わる 機械的剪断をなるべく小さくすることが好ましい。加熱 溶融状態にあるポリエステル樹脂組成物に加わる機械的 剪断をできるだけ小さくするには、具体的には、下記の ようにすればよい。

【0024】たとえば射出成形機などの成形機にポリエステル樹脂組成物を供給するに際して、該組成物を予め加熱して溶融状態で成形機に供給するか、あるいは該組成物を成形機に供給した後、成形機の圧縮部に達する前に成形機の加熱設定温度を高くするなどして該組成物を充分に加熱して成形機の圧縮部に到達する前に該組成物をほぼ完全に溶融させ、この状態で成形機の圧縮部に到達させて所望形状に成形すればよい。このようにすると、該組成物は、成形機の圧縮部に到達する時点までに充分に溶融されているため粘度が小さく、圧縮部での機械的剪断を小さくすることが出来る。

【0025】このようにして得られたブリフォームを、 吹込金型内で吹込金型温度100~180℃にて吹込み 成形し、次いで0.1~30秒間ヒートセットすれば、 本発明に係るポリエステル製ポトルが得られる。

【0026】本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて、上記のようにしてポトルを製造するとポトルの結晶 化による白化が抑えられ、得られるポトルの透明性が低下することがなくなる。

【0027】本発明で得られるボトルは、通常、延伸されており、一軸延伸ボトルである場合もあるし、二軸延伸ボトルである場合もある。 酸ボトルが一軸延伸中空成形容器である場合には、延伸倍率は、通常1.1~10倍、好ましくは1.2~8倍、特に好ましくは1.5~7倍の範囲であり、二軸延伸中空成形容器である場合には、その延伸倍率は、縦軸延伸方向に通常1.1~8倍、好ましくは1.2~7倍、特に好ましくは1.5~506倍の範囲であり、横軸延伸方向には通常、1.1~8

5

倍、好ましくは1. 2~7倍、特に好ましくは1. 5~ 6倍の範囲である。

【0028】また本発明で得られるボトルは、ボリエステル樹脂層と、ガスバリア性に優れた樹脂層とからなる多層積層ボトルであってもよい。

[0029]

Y

【発明の効果】本発明で得られるポリエステル製耐熱ポトルは、ボトル成形時に白化することがなく透明性に優\*

\*れており、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料用ポトルとして適している。

6

[0030]

【実施例】以下本発明を実施例により説明する。なお、 主な物性値の測定条件は表1の通りである。

[0031]

【表1】

極限粘度〔17〕	フェノール/テトラクロロエタン=1/1の混合溶媒 中20℃、1.0g/100ccにて測定。
最近(ヘーズ)	厚み0.6mmのポトル胴部をJIS-K7105に 従って測定した。

#### 【0032】 実施例1

極限粘度〔n〕=0.75のPET樹脂100重量部とステアリルアルコール0.2重量部とを混合し、減圧下150℃で15時間乾燥して水分を100ppm以下にした後、日精ASB社のASB-50型射出プロー成形 20機を用いて290℃で延伸プローボトルを成形した。さらに、160℃の表面温度を有する金型内で10秒間保持した後、20秒間金型を水冷する方法でヒートセットを行って内容積が1.51の二軸延伸ボトルを得た。得られたボトルの胴部の曇価(ヘーズ)を測定したところ2.8%であった。

【0033】実施例2

ステアリルアルコールを用いる代わりにステアリン酸ス

テアリル 0. 2 重量部を用いる以外は実施例 1 と同様に してポトル成形を行った。得られたポトルの胴部の曇価 (ヘーズ)を測定したところ 3.8%であった。

【0034】比較例1

極限粘度  $[\eta] = 0.75$ のPET樹脂 100重量部を減圧下 150  $\mathbb C$ で 15 時間乾燥して水分を 100 ppm 以下にした後、日精ASB社のASB -50 型射出プロー成形機を用いて 290  $\mathbb C$  で延伸プローボトルを成形した。 さらに 160  $\mathbb C$  の表面温度を有する金型内で 100 間保持した後、 20 秒間金型を水冷する方法でヒートセットを行って内容積が 1.51 の二軸延伸ボトルを得た。 得られたボトルの胴部の曇価(ヘーズ)を測定したところ 8.8 % であった。

フロントページの続き

C08K 5/10

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所